



## 특허법 제203조의 규정에 의한 서면

● 권리구분	특허
● 수신처	특허청장
● 참조번호	0005
● 제출일자	2004.09.21
● 국제특허출원언어	외국어
● 발명의 국문명칭	유기 전기 발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자
● 발명의 영문명칭	MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES ANDORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES MADE BY USING THESAME
● 출원인	이데미쓰 고산 가부시키가이샤 5-1998-096338-4
● 대리인	김창세 9-1998-000078-6
● 발명자	이와쿠마 도시히로 IWAKUMA,Toshihiro 개인정보보호를 위해 비공개합니다. JP
성명의 국문표기	야마모토 히로시
영문성명	YAMAMOTO,Hiroshi
주소	개인정보보호를 위해 비공개합니다.
국적	JP
성명의 국문표기	히로나카 요시오
영문성명	HIRONAKA,Yoshio
주소	개인정보보호를 위해 비공개합니다.
국적	JP
성명의 국문표기	이케다 히데초구
영문성명	IKEDA,Hidetsugu
주소	개인정보보호를 위해 비공개합니다.
국적	JP
성명의 국문표기	호소카와 치시오
영문성명	HOSOKAWA,Chishio
주소	개인정보보호를 위해 비공개합니다.
국적	JP



성명의 국문표기  
영문성명  
주소  
국적

도미타 세이지  
TOMITA,Seiji  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
JP

성명의 국문표기  
영문성명  
주소  
국적

아라카네 다카시  
ARAKANE,Takashi  
개인정보보호를 위해 비공개합니다.  
JP

◎ 국제출원의 표시

국제출원번호  
국제출원일자

PCT/JP2003/003329  
2003.03.19

◎ 우선권주장

출원국명  
출원종류  
우선권-출원번호  
우선권-출원일자  
증명서류

JP  
특허  
JP-P-2002-00081234  
2002.03.22  
미첨부

출원국명  
출원종류  
우선권-출원번호  
우선권-출원일자  
증명서류

JP  
특허  
JP-P-2002-00299810  
2002.10.15  
미첨부

◎ 특지

특허법 203조의 규정에 의하여 위와 같이 제출합니다. 대리인 김창세 (인)

◎ 수수료

기본출원료	0 면 38,000 원
가산출원료	69 면 0 원
우선권 주장료	2 건 40,000 원
심사청구료	0 항 0 원
합계	78,000 원

◎ 첨부서류

1. 특허법 제201조의 규정에 의한 명세서·청구의 범위·요약서 및 도면의 번역문\_1통2. 위임장\_1통

PCT특허 명세서

◎ 명세서

발명(고안)의 명칭

유기 전기 발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자{MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES ANDORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES MADE BY USING THESAME}

기술분야

본 발명은 유기 전기 발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자(유기 EL 소자), 특히 색 순도가 높고, 청색계 광을 방출하는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술



유기 물질을 사용한 유기 EL 소자는 고체 발광형의 저렴한 대형 풀 컬러 표시 소자로서의 용도가 유망시 되어 많은 개발이 이루어지고 있다. 일반적으로, 유기 EL 소자는 발광층 및 상기 층을 협지한 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다.

유기 EL 소자의 발광은 양전극 사이에 전계가 인가되면, 음극측에서 전자가 주입되고, 양극측에서 정공이 주입되어, 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여 여기 상태를 생성하고, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때에 에너지를 빛으로서 방출하는 현상이다.

발광 재료로서는 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄 착체 등의 키레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페틸부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역의 발광을 얻을 수 있다고 보고되어 있어 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다(예컨대, 일본 특허공개 공보 제1996-239655호, 일본 특허공개 공보 제 1995-138561호, 일본 특허공개 공보 제1991-200289호 등).

최근에는 유기 EL 소자 디스플레이의 실용화가 시작되고 있지만, 풀 컬러 표시 소자는 아직 개발중에 있다. 특히, 색 순도 및 발광 효율이 높고, 청색계 광을 방출하는 유기 EL 소자가 요구되고 있다.

이들을 해결하고자 하는 것으로써, 예컨대, 일본 특허공개 공보 제 1996-12600호에는 청색 발광 재료로서 폐닐 안트라센 유도체를 이용한 소자가 개시되어 있다. 폐닐 안트라센 유도체는 청색 발광 재료로 사용되며, 보통, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(Alq) 착체층과의 상기 청색 재료층의 적층체로 사용되지만, 발광 효율, 수명, 청색 순도가 실용에 사용되는 수준으로는 불충분하였다. 일본 특허공개 공보 제 2001-288462호에는, 아민계 방향족 화합물을 발광층에 사용하는 청색 발광 소자가 개시되어 있으나, 발광 효율이 2 내지 4 cd/A로서 불충분하였다. 일본 특허공개 공보 제2001-160489호에는, 아자플루오란텐 화합물을 발광층에 첨가한 소자가 개시되어 있는데, 황색에서 녹색의 발광이 되어 색 순도가 충분히 높은 청색을 발광하기에는 이르지 못했다.

#### 발명의 요약

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 색 순도가 높고, 청색계 광을 방출하는 유기 EL 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기에 질소 함유 해테로환기가 결합한 화합물을 호스트 재료로 사용함으로써, 청색 순도가 높은 유기 EL 소자가 수득됨을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 제공하는 것이다.

상기 식들에서,

Oz는 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이고,

A는 하기 화학식 A로 표시되는 기이고,

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이다.

[상기 화학식 A에서,

M 및 M'은 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 해테로방향족환으로, 동일하거나 상이할 수 있고,

L은 단일 결합, 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 해테로 방향족환이고,

p는 0 내지 2, q는 1 내지 2, r은 0 내지 2의 정수이되, 단 p+r은 1 이상이다]

또한, 본 발명은 음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에서, 상기 유기 박막층의 적어도 한 층이 상기 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 유기 EL 소자를 제공한다. 상기 유기 박막층 중, 발광층, 전자 수송층 또는 정공 수송층이 상기 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수 있다.

#### 발명(고안)의 상세한 설명

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진다.



## 화학식 1

## 화학식 2

상기 식들에서,

Cz는 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 치환되거나 비치환된 카바졸릴알킬렌기이고,

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이다.

아릴카바졸릴기에서의 아릴기는 탄소수 6 내지 30이면 바람직하고, 예컨대 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 나프타세닐기, 피레닐기, 플루오레닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등을 들 수 있고, 이들 중 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 터페닐기가 바람직하다.

카바졸릴알킬렌기에서의 알킬렌기는 탄소수 1 내지 10이면 바람직하며, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-부틸렌기, s-부틸렌기, 아이소부틸렌기, t-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, 하이드록시메틸렌기, 클로로메틸렌기, 아미노메틸렌기 등을 들 수 있고, 이들 중 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-부틸렌기, t-부틸렌기 및 n-펜틸렌기가 바람직하다.

화학식 1 및 2에서의 A는 하기 화학식 A로 표시되는 기이다.

## 화학식 A

상기 식에서, M 및 M'은 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 혼테로 방향족환으로서는, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트라이아진, 아자리딘, 아자인돌리딘, 인돌리딘, 이미다졸, 인돌, 아이소인돌, 인다졸, 푸린, 푸테리딘,  $\beta$ -카볼린, 나프틸리딘, 쿠녹살린, 터피리딘, 바이피리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 이미다조피리딘 등을 들 수 있고, 특히 피리딘, 터피리딘, 피리미딘, 이미다조피리딘 및 트라이아진이 바람직하다.

L은 단일 결합, 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 혼테로 방향족환이다.

p는 0 내지 2, q는 1 내지 2, r은 0 내지 2의 정수이다. 단, p+r은 1 이상이다.

탄소수 6 내지 30의 아릴기로서는, 예컨대 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피레닐기, 크리세닐기, 플루오르안테닐기, 퍼플루오로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 중 페닐기, 바이페닐기 및 퍼플루오로아릴기가 바람직하다.

탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로서는, 예컨대 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라닐렌기, 페난트릴렌기, 피레닐렌기, 크리세닐렌기, 플루오르안테닐렌기, 퍼플루오로아릴렌기 등을 들 수 있고, 이들 중 페닐렌기, 바이페닐렌기 및 퍼플루오로아릴렌기가 바람직하다.

탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬렌기로서는, 예컨대 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로헵틸렌기 등을 들 수 있으며, 이들 중 사이클로헥실렌기가 바람직하다.

탄소수 2 내지 30의 혼테로 방향족환으로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라디닐기, 2-피리디닐기, 3-피리디닐기, 4-피리디닐기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-푸릴기, 3-푸릴기, 2-벤조푸라닐기, 3-벤조푸라닐기, 4-벤조푸라닐기, 5-벤조푸라닐기, 6-벤조푸라닐기, 7-벤조푸라닐기, 1-아이소벤조푸라닐기, 3-아이소벤조푸라닐기, 4-아이소벤조푸라닐기, 5-아이소벤조푸라닐기, 6-아이소벤조푸라닐기, 7-아이소벤조푸라닐기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일



기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페녹티아진일기, 2-페녹티아진일기, 3-페녹티아진일기, 4-페녹티아진일기, 10-페녹티아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-푸라잔일기, 2-티엔일기, 3-티엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있고, 이들 중, 피리디닐기 및 퀴놀릴기가 바람직하다.

또한, 상기 화학식 1, 2 및 A에서의 Cz, M 또는 M'의 치환기로서는, 염소, 브롬, 플루오로 등의 할로겐 원자, 카바졸기, 하이드록실기, 치환되거나 비치환된 아미노기, 니트로기, 사이아노기, 실릴기, 트라이플루오로메틸기, 카보닐기, 카복실기, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 알켄일기, 치환되거나 비치환된 아릴알킬기, 치환되거나 비치환된 방향족기, 치환되거나 비치환된 헤테로방향족 헤테로환기, 치환되거나 비치환된 아르알킬기, 치환되거나 비치환된 아릴옥시기, 치환되거나 비치환된 알킬옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중, 불소 원자, 메틸기, 퍼플루오로페닐렌기, 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 피라질기, 피리미딜기, 아다만틸기, 벤질기, 사이아노기, 실릴기가 바람직하다.

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물의 결합 양식을 n 및 m의 값에 따라 하기 표 1에 제시하였다.

상기 화학식 A로 표시되는 기의 결합 양식을 p, q, r 및 l의 값에 따라 하기 표 2에 나타내게 된다.

A와 결합하고 있는 Cz는 A를 나타내는 화학식 A의 M, L, M' 중 어느 하나에 결합되어 있을 수 있다.

예컨대, 화학식 1 또는 2에서, m = n = 1인 Cz-A에서, (A)가 표 2[6](p = q = r = 1)의 경우에는 Cz-M-L-M', M-L(Cz)-M' 및 M-L-M'-Cz의 3개의 결합 양식을 들 수 있다.

또한, 예컨대, 화학식 1에서, n = 2인 Cz-A-Cz에서, (A)가 표 2[7](p = q = 1, r = 2)인 경우에는 다음과 같은 결합 양식을 들 수 있다.

이상과 같은 화학식 1, 2 및 A의 결합 양식, 및 각 기의 예시의 조합에 있어서, 하기 ① 내지 ④로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료가 바람직하다.

① 상기 화학식 1에서 n = 1이고, 상기 화학식 A에서 p = 1, r = 0이며,

화학식 1에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이며,

화학식 A에서 M이 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 4 내지 5의 질소 함유 헤테로 6원환 또는 7원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 4의 질소 함유 헤테로 5원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 8 내지 11의 질소 함유 헤테로환, 또는 치환되거나 비치환된 이마다조피리디닐 고리이고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로방향족환인 유기 EL 소자용 재료.

② 상기 화학식 1에서 n = 2이고, 상기 화학식 A에서 p = 1, r = 0이며,

화학식 1에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이며,



화학식 A에서 M이 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 4 또는 5의 질소 함유 헤테로 6원환 또는 7원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 4의 질소 함유 헤테로 5원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 8 내지 11의 질소 함유 헤테로환, 또는 치환되거나 비치환된 이미다조피리디닐환이고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로 방향족환인 유기 EL 소자용 재료.

③ 상기 화학식 1에서  $n = 1$ 이고, 상기 화학식 A에서  $p = 2$ ,  $r = 0$ 이며,

화학식 1에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이며,

화학식 A에서 M이 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 헤�테로 방향족환이고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤�테로 방향족환인 유기 EL 소자용 재료.

④ 상기 화학식 2에서  $m = 20$ 이고, 상기 화학식 A에서  $p = q = 1$ 이며,

화학식 2에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이며,

화학식 A에서 M 및 M'가 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 헤�테로 방향족환으로 동일하거나 상이할 수 있고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤�테로 방향족환인 유기 EL 소자용 재료.

상기 화학식 1 및 2에서, Cz는 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기이면 바람직하고, 페닐카바졸릴기이면 더욱 바람직하다. 또한, 아릴카바졸릴기의 아릴 부위가 카바졸릴기로 치환되어 있으면 바람직하다.

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 이를 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 화학식 2로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 이를 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서의 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물은 3중항의 에너지 갭이 2.5 내지 3.3 eV이며, 2.5 내지 3.2 eV이면 바람직하다.

본 발명에서의 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물은 1중항의 에너지 갭이 2.8 내지 3.8 eV이며, 2.9 내지 3.7 eV이면 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자는 음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 혼지되어 있는 유기 EL 소자에서, 상기 유기 박막층의 1층 이상이 상기 화학식 1 또는 2의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유한다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자는 발광층, 전자 수송층, 정공 수송층에, 상기 화학식 1 또는 2 중 어느 하나의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유하면 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자는 청색계 발광하고, 색 순도가 (0.12, 0.10) 내지 (0.17, 0.20)로 높은 것이다. 이는 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료가 넓은 에너지 갭을 가지고 있기 때문이다.

본 발명의 유기 EL 소자는 3중항 여기 또는 그 이상의 다중항 여기에 의해 발광하면 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 유기 EL 소자의 호스트 재료이면 바람직하다. 이 호스트 재료란, 정공과 전자의 주입이 가능하고, 정공과 전자가 수송되어 재결합하여 형광을 발하는 기능을 갖는 것이다.



또한, 본 발명에서의 화학식 1 및 2의 화합물은 1중항의 에너지 갭이 2.8 내지 3.8 eV로 높고 3중항의 에너지 갭도 2.5 내지 3.3 eV로 높기 때문에, 인광 소자용의 유기 호스트 재료로서도 유용하다.

여기에서, 인광 소자란, 3중항 준위의 에너지 상태로부터 기저 1중항 준위 상태로의 전이에 기초한 발광의 강도가 다른 물질에 비해 높은 물질, 예컨대 주기율표 7 내지 11족에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 금속 착체 등의 인광 물질을 포함하는, 소위 인광을 이용한 유기 전계 발광 소자를 말한다.

유기 EL 소자의 발광층에서, 생성되는 분자 여기자에는 1중항 여기자와 3중항 여기자가 혼합되어 있는데 일반적으로는 1중항 여기자와 3중항 여기자는 1:3의 비율로 3중항 여기자 쪽이 더 많이 생성되어 있다고 한다. 또한, 통상의 형광을 사용한 유기 EL 소자에서는 발광에 기여하는 여기자는 1중항 여기자이고, 3중항 여기자는 비발광성이다. 이 때문에, 3중항 여기자는 최종적으로는 열로 소비되고, 생성율이 낮은 1중항 여기자로부터 발광이 생성된다. 따라서, 유기 EL 소자에서, 정공과 전자와의 재결합에 의해 발생하는 에너지 중, 3중항 여기자 쪽으로 이동한 에너지가 크게 손실된다.

그러나, 본 발명의 화합물을 인광 소자에 이용함으로써 3중항 여기자의 에너지를 발광에 사용할 수 있기 때문에, 형광을 사용한 소자의 3배의 발광 효율을 얻을 수 있다고 생각된다. 또한, 본 발명의 화합물은 인광 소자의 발광층에 이용하면, 이 층에 포함되는 7 내지 11족으로부터 선택된 금속을 함유하는 인광성 유기 금속 착체의 여기 3중항 준위보다 높은 에너지 상태의 여기 3중항 준위를 가져 더욱 안정한 박막 형상을 부여하며, 높은 유리전이온도( $T_g$ : 80 내지 160°C)를 가지며, 정공 및/또는 전자를 효율적으로 수송할 수 있어 전기화학적 및 화학적으로 안정하며, 트랩이 되거나 발광을 소광시키거나 하는 불순물이 제조시나 사용시에 잘 발생하지 않는다고 생각된다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 상기한 바와 같이 양극과 음극 사이에 한 층 또는 다층의 유기 박막층을 형성한 소자이다. 1중항의 경우, 양극과 음극 사이에 발광층을 마련하고 있다. 발광층은 발광 재료를 함유하며, 그에 더하여 양극으로부터 주입한 정공, 또는 음극으로부터 주입한 전자를 발광 재료까지 수송시키기 위해, 정공 주입 재료 또는 전자 주입 재료를 함유할 수도 있다. 또한, 발광 재료는 매우 높은 형광 양자 효율, 높은 정공 수송 능력 및 전자 수송 능력을 함께 가져 균일한 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 다층형의 유기 EL 소자로서는, (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극) 등의 다층 구조으로 적층한 것이 있다.

발광층에는, 필요에 따라, 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물에 더하여 추가로 공지된 호스트 재료, 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료나 전자 주입 재료를 사용하여, 이를 조합하여 사용할 수도 있다. 유기 EL 소자는 다층 구조로 함으로써, 켄칭에 의한 휘도나 수명의 저하를 막을 수 있고, 다른 도핑 재료에 의해 발광 휘도나 발광 효율을 향상시키거나, 인광 발광에 기여하는 다른 도핑 재료와 조합하여 사용함으로써 종래의 발광 휘도나 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자에서의 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층은 각각 2층 이상의 층 구성에 의해 형성될 수도 있다. 이 때, 정공 주입층의 경우, 전극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층, 정공 주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라고 부른다. 마찬가지로, 전자 주입층의 경우, 전극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층, 전자 주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라고 부른다. 이들 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기 박막층 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 의해 선택되어 사용된다.

본 발명의 유기 EL 소자는 전자 수송층이나 정공 수송층이 화학식 1 및 2 중 어느 하나의 화합물로 이루어진 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수도 있고, 또한 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 차단층이 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수도 있고, 인광 발광성 화합물과 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물과 함께 유기 박막층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 호스트 재료로는, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐뷰타다이엔, 테트라페닐뷰타다이엔, 쿠마린, 옥사다이아졸, 알다진, 비스벤즈옥사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 비닐안트라센, 다이아미노안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 싸이오피란, 폴리메타인, 멜로사이아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌, 스틸벤계 유도체 및 형광 색소 등을 들 수 있으나, 여기에 한정되는 것은 아니다.

발광 재료로서는, 소자의 외부 양자 효율을 보다 향상시킬 수 있는 점에서 인광성의 유기 금속 착체가 바람직하고, 유기 금속 착체의 금속 원자로서, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 로듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금을 함유하는 것을 들 수 있다. 이들 유기 금속 착체는 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 금속 착체인 것 이 바람직하다.



상기 식에서,

A1은 치환되거나 비치환된 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 헤테로환기이고, 바람직하게는 페닐기, 바이페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 티엔일기, 피리딜기, 쿠놀릴기, 아이소퀴놀릴기이며, 상기 치환기로서는 불소 원자 등의 할로겐 원자; 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 비닐기 등의 알켄일기; 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기 등의 탄소수 1 내지 30의 알콕시카보닐기; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 내지 30의 알콕시기; 페녹시기, 벤질옥시기 등의 아릴옥시기; 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기 등의 다이알킬아미노기; 아세틸기 등의 아실기; 트라이플루오로메틸기 등의 할로알킬기; 사이아노기이고,

A2는 질소를 헤테로환을 형성하는 원자로서 함유하는 치환되거나 비치환된 방향족 헤�테로환기이고, 바람직하게는 피리딜기, 피리미딜기, 파라진기, 트라이아진기, 벤조티아졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 쿠놀릴기, 아이소퀴놀릴기, 쿠녹살린기 또는 페난트리딘기이며, 상기 치환기로서는 A1과 마찬가지로 들 수 있고,

A1을 포함하는 고리와 A2를 포함하는 고리는 하나의 축합환을 형성할 수도 있고, 이와 같은 것으로서는, 예컨대, 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있고,

Q는 주기율표 7 내지 11족으로부터 선택된 금속, 바람직하게는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금이고,

L은 두자리 리간드이고, 바람직하게는 아세틸아세토네이트 등의  $\beta$ -다이케톤형 리간드 또는 피로멜리트 산으로부터 선택되고,

m 및 n은 각각 정수이고, Q가 2가 금속인 경우에는  $n=2$ ,  $m=0$ 이며, Q가 3가 금속인 경우에는  $n=3$  및  $m=0$ , 또는  $n=2$  및  $m=1$ 이다.

상기 화학식 3으로 표시되는 유기 금속 착체의 구체예를 이하에 나타내지 만, 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.

정공 주입 재료로서는, 정공을 수송하는 능력을 가져 양극으로부터의 정공 주입 효과, 및 발광층 또는 발광 재료에 대한 우수한 정공 주입 효과를 가져 발광층에서 생성한 여기자의 전자 주입층 또는 전자 주입 재료로의 이동을 방지하면서 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 프탈로사이아닌 유도체, 나프탈로사이아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트라이아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸싸이온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 옥사졸, 옥사다이아졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알케인, 스틸벤, 뷰타다이엔, 벤지딘형 트라이페닐아민, 스타이릴아민형 트라이페닐아민, 다이아민형 트라이페닐아민 등과, 이들의 유도체, 및 폴리비닐카바졸, 폴리실레인, 전도성 고분자 등의 고분자 재료를 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

이들 정공 주입 재료 중에서, 더욱 효과적인 정공 주입 재료는 방향족 3차 아민 유도체 또는 프탈로사이아닌 유도체이다. 방향족 3차 아민 유도체의 구체예로서는, 트라이페닐아민, 트라이톨릴아민, 톨릴다이페닐아민, N,N'-다이페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-다이페닐-N,N'-다이나프틸-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-뷰틸페닐)-페난트렌-9,10-다이아민, N,N-비스(4-다이-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐-사이클로헥세인 등, 또는 이들의 방향족 3차 아민 골격을 갖는 올리고머 또는 폴리머이지만, 여기에 한정되는 것이 아니다. 프탈로사이아닌(Pc) 유도체의 구체예는, H<sub>2</sub>Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc 및 GaPc-O-GaPc 등의 프탈로사이아닌 유도체 및 나프탈로사이아닌 유도체이지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

전자 주입 재료로서는, 전자를 수송하는 능력을 가져 음극으로부터의 전자 주입 효과, 및 발광층 또는 발광 재료에 대한 우수한 전자 주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성한 여기자의 정공 주입층으로의 이동을 방지하면서 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 플루오레논, 안트라퀴논다이메테인, 다이페노퀴논, 싸이오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트라이아졸, 이미다졸, 페릴렌 테트라카복실산, 쿠녹살린, 플루오레닐리덴메테인, 안트라퀴노다이메테인, 안트론 등과 이들의 유도체를 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



이들 전자 주입 재료 중에서, 더욱 효과적인 전자 주입 재료는 금속 착체 화합물 또는 질소 함유 5원 유도체이다. 금속 착체 화합물의 구체예는, 8-하이드록시퀴놀리나토리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프토라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프토라토)갈륨 등을 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

또한, 질소 함유 5원 유도체는 옥사졸, 티아졸, 옥사다이아졸, 티아다이아졸 또는 트라이아졸 유도체가 바람직하다. 구체적으로는, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 다이메틸POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-티아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사다이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다이아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다이아졸릴)-4-tert-부틸벤젠], 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-티아다이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-티아다이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아다이아졸릴)]벤젠, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-트라이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트라이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아졸릴)]벤젠 등을 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

또한, 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을, 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가함으로써 전하 주입성을 향상시킬 수도 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 양극에 사용되는 전도성 재료로서는, 4 eV보다 큰 일함수를 갖는 것이 적합하며, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텉스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 등 및 이들의 합금, ITO 기판, NESA 기판에 사용되는 산화 주석, 산화 인듐 등의 산화 금속, 나아가 폴리싸이오펜이나 폴리피롤 등의 유기 전도성 수지가 사용된다. 음극에 사용되는 전도성 물질로서는, 4 eV보다 작은 일함수를 갖는 것이 적합하며, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티타늄, 이트륨, 리튬, 루테늄, 망간, 알루미늄 등 및 이들의 합금이 사용되지만, 이들에 한정되는 것이 아니다. 합금으로서는, 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 대표예로서 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 합금의 비율은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 조절되며 적절한 비율로 선택된다. 양극 및 음극은 필요에 따라 2층 이상의 층 구성으로 형성되어 있을 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 적어도 한쪽의 전극과 상기 유기 박막층과의 사이에 무기 화합물층을 가질 수 있다. 무기 화합물층에 사용되는 바람직한 무기 화합물로서는, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속류 산화물, 희토류 산화물, 알칼리 금속 할로겐화물, 알칼리 토금속류 할로겐화물, 희토류 할로겐화물, SiO<sub>x</sub>, AlO<sub>x</sub>, SiNx, SiON, AION, GeOx, LiOx, LiON, TiOx, TiON, TaOx, TaON, TaNx, C 등 각종 산화물, 질화물, 산화질화물이다. 특히 양극에 접하는 층의 성분으로서는, SiO<sub>x</sub>, AlO<sub>x</sub>, SiNx, SiON, AION, GeOx 및 C가 안정한 주입 계면층을 형성하여 바람직하다. 또한, 특히 음극에 접하는 층의 성분으로서는, LiF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> 및 NaF가 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자는 효율적으로 발광시키기 위해, 적어도 한쪽 면은 소자의 발광 파장 영역에서 충분히 투명하게 하는 것이 바람직하다. 또한, 기판도 투명한 것이 바람직하다.

투명 전극은 상기 전도성 재료를 사용하여 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투명성이 확보되도록 설정한다. 발광면의 전극은 광 투과율을 10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 기판은 기계적, 열적 강도를 가지며, 투명성을 갖는 것이면 한정되는 것은 아니지만, 유리 기판 및 투명성 수지 필름을 들 수 있다. 투명성 수지 필름으로서는, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 뷰티랄, 나일론, 폴리에터 에터 캐톤, 폴리설폰, 폴리에터 설폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐 에터 공중합체, 폴리비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리에터 이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성 향상을 위해 소자의 표면에 보호층을 마련하거나, 실리콘 오일, 수지 등에 의해 소자 전체를 보호하는 것도 가능하다.

본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온 플레이팅법 등의 건식 막 형성법이나 스피드 코팅, 딥핑, 플로우 코팅 등의 습식 막 형성법 모두를 적용할 수 있다. 각 층의 막 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 적절한 막 두께로 설정해야 한다. 막 두께가 너무 두꺼우면 일정한 광출력을 얻기 위해 큰 인가 전압이 필요하게 되어 발광 효율이 나빠진다. 막 두께가 너무 얇으면 핀홀 등이



발생하여 전계를 인가하더라도 충분한 발광 휘도를 얻을 수 없다. 통상의 막 두께는 5 nm 내지 10μm의 범위가 적합하지만, 10nm 내지 0.2μm의 범위가 더욱 바람직하다.

습식 막 형성법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를, 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드록산, 다이옥시데인 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하지만, 그 용매는 어느 것이든 상관없다. 또한, 어느 층에 있어서도, 막 형성 특성 향상, 막의 흰 훈 방지 등을 위해 적절한 수지 및 첨가제를 사용할 수도 있다. 사용 가능한 수지로서는, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로오스 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체, 폴리-N-비닐카바졸, 폴리실리콘 등의 광전도성 수지, 폴리싸이오펜, 폴리피롤 등의 전도성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는, 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

이상과 같이, 유기 EL 소자의 유기 박막층에 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물을 사용함으로써, 색 순도가 높고, 청색계 광을 방출하는 유기 EL 소자를 얻을 수 있으며, 이 유기 EL 소자는, 예컨대 전자 사진 감광체, 벽걸이형 TV용 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백 라이트 또는 계기류 등의 광원, 표시판, 표시등, 액세서리 등에 바람직하게 사용된다.

### 실시예

다음으로 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

또한, 화합물의 3중향 에너지 갭 및 1중향 에너지 갭은 다음과 같이 하여 측정하였다.

#### (1) 3중향 에너지 갭의 측정

최저 여기 3중향 에너지 준위(T1)를 측정하였다. 즉, 시료의 인광 스펙트럼을 측정하여 (10μmol/리터 EPA(다이에틸에터: 아이소펜테인: 에탄올= 5:5:2 용적비) 용액, 77K, 석영 셀, SPEX사 FLUOROLOGII), 인광 스펙트럼의 단파장측의 상승에 대하여 접선을 그어 횡축과의 교점인 파장(발광 단부)을 구하였다. 이 파장을 에너지 값으로 환산하였다.

#### (2) 1중향 에너지 갭의 측정

여기 1중향 에너지 갭의 값을 측정하였다. 즉, 시료의 툴루엔 용액(10–5몰/리터)을 이용하여 히타치사 제품인 자외 가시 흡광계를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 스펙트럼의 장파장측의 상승에 대하여 접선을 그어 횡축과의 교점인 파장(흡수 단부)을 구하였다. 이 파장을 에너지치로 환산하였다.

#### 합성 예 1(화합물(A5)의 합성)

화합물(A5)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

#### (1) 중간체(A)의 합성

2,4'-다이브로모아세토페논 15g(54 밀리몰)을 에탄올 100 mL에 녹이고, 탄산수소나트륨 7.0g, 2-아미노피리딘 5.2g(55 밀리몰)을 가하여 9시간 가열환류하였다. 반응 종료후, 실온까지 냉각하고, 석출한 결정을 여과 분리하고, 물 및 에탄올로 세정하여 중간체(A) 12.5g(수율 85%)를 수득하였다.

#### (2) 화합물(A5)의 합성

3,6-다이페닐카바졸 6.1g(19 밀리몰), 중간체(A) 6.3g(23 밀리몰), 구리 분말 0.2g, 18-크라운-6 1.7g 및 탄산칼륨 2.9g(21밀리몰)을 넣고, 용매로서 o-다이클로로벤젠30 mL를 가하여, 질소기류하에서 실리콘 오일조를 이용하여 200°C까지 가열하고, 48시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 냉각전에 흡인 여과하고, 수득된 여액을 증발기로 농축하였다. 수득된 유상물에 메탄올 30 mL를 가하고, 석출한 고체를 감압하에서 여과하여 회색 고형물을 수득하였다. 수득된 고형물을 벤젠으로 재결정하여 백색 결정 3.0g(수율 31%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90 MHz 1H-NMR 및 FD-MS(전계탈착질량분석)에 의해 목적물(A5)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C37H25N3에 대한 산출치 = 511, 측정치 m/z = 511(M+, 100).

또한, 상술한 측정 방법에 의해 에너지 갭 값을 구하여 표 3에 나타내었다.

#### 합성 예 2(화합물(A3)의 합성)

화합물(A3)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



### (1) 중간체(B)의 합성

4-브로모벤즈알데하이드 15g(81 밀리몰)를 에탄올 300 mL에 녹이고, 2-아세틸피리딘 10g(83 밀리몰) 및 28% 나트륨메톡사이드 메탄을 용액 15g(81 밀리몰)을 가하여 실온에서 7시간 교반하였다. 반응 종료 후, 석출한 고체를 여과하고, 메탄올로 세정하여 중간체(B) 9.5g(수율 41%)을 수득하였다.

### (2) 중간체(C)의 합성

중간체(B) 9.5g(33 밀리몰)를 에탄올 80 mL에 녹이고, 벤즈아미딘 염산염 5.2g(34 밀리몰) 및 수산화나트륨 2.6g(65 밀리몰)을 가하여 15시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료후, 실온까지 냉각하고, 석출한 결정을 여과 분리하고, 물, 메탄올로 세정하여 중간체(C) 3.46g(수율 27%)을 수득하였다.

### (3) 화합물(A3)의 합성

3,6-다이페닐카바졸 6.1g(19 밀리몰), 중간체(C) 8.9g(23 밀리몰), 구리 분말 0.2g, 18-크라운-6 1.7g 및 탄산칼륨 2.9g(21 밀리몰)을 넣고, 용매로서 o-다이클로로벤젠 30 mL를 가하고, 질소 기류하에서 실리콘 오일조를 이용하여 200°C 까지 가열하여 48시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 냉각전에 흡인 여과하고, 수득된 여액을 증발기로 농축하였다. 수득된 유상물에 메탄올 30 mL를 가하고, 석출한 고체를 감압하에서 여과하여 회색의 고형물을 수득하였다. 수득된 고형물을 벤젠으로 재결정하여 백색 결정 3.9g(수율 33%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90 MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A3)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C45H30N4에 대한 산출치 = 626, 측정치 m/z = 626(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 캡의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

### 합성 예 3(화합물(A26)의 합성)

화합물(A26)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

### (1) 중간체(D)의 합성

카바졸 33g(0.20 mol), p-브로모요오드벤젠 68g(0.24 mol), 구리 분말 2.0g, 18-크라운-6 18g 및 탄산칼륨 30g(0.22 mol)을 넣고, 용매로서 o-다이클로로벤젠 300 mL를 가하여 질소 기류하에서 실리콘 오일조를 이용하여 200°C 까지 가열하고, 24시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 냉각 전에 부흐너 깔대기를 이용하여 흡인 여과하고, 수득된 여액을 증발기로 농축하였다. 수득된 유상물에 메탄올 30 mL를 가하고, 석출한 고체를 감압하에서 여과하여 회색 고형물을 수득하였다. 수득된 고형물을 벤젠으로 재결정하여 백색 결정 31g(수율 49%)을 수득하였다.

### (2) 화합물(A26)의 합성

2-바이페닐인돌 5.4g(20 밀리몰), 중간체(D) 7.7g(24 밀리몰), 구리 분말 0.2g, 18-크라운-6 1.8g, 및 탄산칼륨 3.0g(22 밀리몰)을 넣고, 용매로서 o-다이클로로벤젠 30 mL를 가하여, 질소 기류하에서 실리콘 오일조를 이용하여 200°C 까지 가열하여 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 냉각전에 흡인 여과하고, 수득된 여액을 증발기로 농축하였다. 수득된 유상물에 메탄올 30 mL를 가하고, 석출한 고체를 감압하에서 여과하여 회색 고형물을 수득하였다. 수득된 고형물을 벤젠으로 재결정하여 백색 결정 1.7g(수율 17%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90 MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A26)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C38H26N2에 대한 산출치 = 510, 측정치 m/z = 510(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대해서 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 캡의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

### 합성 예 4(화합물(A27)의 합성)

화합물(A27)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

합성 예 3의 (2)에서, 2-바이페닐인돌 대신에 2-바이페닐-3-페닐인돌을 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써, 백색 결정 2.2g(수율 19%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90 MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A27)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C44H30N2에 대한 산출치 = 586, 측정치 m/z = 586(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 캡의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.



## 합성 예 5(화합물(A11)의 합성)

화합물(A11)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

### (1) 중간체(E)의 합성

3,6-바이페닐-9-p-브로모페닐카바졸 7.6g(16 밀리몰)을 에터 70 mL에 녹이고, -60°C에서 n-부틸리튬 헥세인 용액(1.6 M) 12 mL를 가하여, -60°C 내지 0°C에서 2시간 교반한 후, 다시 -60°C까지 냉각하고, 봉산트라이아이소프로필 8.8g을 에터 10 mL에 희석한 용액을 적가하였다. 추가로 -60°C 내지 0°C에서 2시간 교반한 후, 5% 염산 수용액을 가하여 캔칭하였다. 석출한 고체를 여과하고, 물 및 메탄올로 세정하여 중간체(E) 4.0g(수율 58%)을 수득하였다.

### (2) 화합물(A11)의 합성

2-(4'-브로모-페닐)-이미다조[1,2-a]피리딘 2.0g(7.3 밀리몰), 중간체(E) 3.5g(8.0 밀리몰) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.17g을 1,2-다이메톡시에탄 30 mL에 녹이고, 2.0M 탄산나트륨 수용액 12 mL를 가하여 8시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 석출한 고체를 다이클로로메테인에 녹이고, 수세척하고, 황산나트륨으로 건조하였다. 용매를 증류 제거하여 수득된 생성물을 메탄올로 세정함으로써 2.0g(수율 47%)의 황백색 고체를 수득하였다. 수득된 고체는 90 MHz  $^1\text{H-NMR}$  및 FD-MS에 의해 목적물(A11)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C43H29N3에 대한 산출치 = 587, 측정치 m/z = 587(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성 예 1과 동일하게 하여 에너지 캡의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

## 합성 예 6(화합물(A9)의 합성)

화합물(A9)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

합성 예 2에서 수득된 중간체(C) 2.0g(5.2 밀리몰), 4-(9'카바졸릴)-페닐보론산 1.7g(5.8 밀리몰) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.11g을 1,2-다이메톡시에탄(20mL)에 녹이고, 2.0M 탄산나트륨 수용액 9 mL를 가하여 8시간 동안 환류하였다. 반응 종료 후, 석출한 고체를 다이클로로메테인에 녹이고, 수세척하고, 황산나트륨으로 건조하였다. 용매를 증류 제거하여 수득된 생성물을 메탄올로 세정함으로써 1.8g(수율 62%)의 황백색 고체를 수득하였다. 수득된 고체는 90 MHz  $^1\text{H-NMR}$  및 FD-MS에 의해 목적물(A9)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C39H26N4에 대한 산출치 = 550, 측정치 m/z = 550(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성 예 1과 동일하게 하여 에너지 캡의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

## 합성 예 7(화합물(A43)의 합성)

화합물(A43)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

Ar 기류하에, 냉각관이 장착된 200 mL 3구 플라스크내에, 2,3-다이사이아노-5-(p-브로모페닐)-7-메틸-6H-1,4-다이아제핀 2.33g(10 밀리몰), 카바졸 2g(12 밀리몰), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐 0.14g(1.5 mol%), 트라이-t-부틸포스핀 0.06g(3 mol%), t-부톡시나트륨 2.0g(22 밀리몰) 및 건조 톨루엔 100 mL를 가한 후, 100°C에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 석출한 결정을 여과 분리하고, 메탄올 100 mL로 세정하여 담황색 분말 1.2g(3 밀리몰)(수율 30%)을 수득하였다. 이는 NMR, IR 및 FD-MS의 측정에 의해 목적물(A43)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C26H17N5에 대한 산출치 = 399, 측정치 m/z = 399(M+, 100).

## 합성 예 8(화합물(A45)의 합성)

화합물(A45)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

Ar 기류하에, 냉각관이 장착된 20 mL 3구 플라스크내에, 2,3-다이사이아노-5,7-비스(p-브로모페닐)-6H-1,4-다이아제핀 4.5g(10 밀리몰), 카바졸 4g(24 밀리몰), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐 0.28(1.5 mol%), 트라이-t-부틸포스핀 0.12g(3 mol%), t-부톡시나트륨 4.2g(442 밀리몰) 및 건조 톨



루엔 160 mL를 가한 후, 100°C에서 18시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 석출한 결정을 여과 분리하고, 메탄을 100 mL로 세정하여 백색 분말 1.8g(2.9 밀리몰)(수율 29%)을 수득하였다. 이는 NMR, IR 및 FD-MS의 측정에 의해 목적물(A45)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C<sub>43</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>에 대한 산출치 = 626, 측정치 m/z = 626(M+, 100).

#### 합성 예 9(화합물(B9)의 합성)

화합물(B9)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

Ar 분위기 하에, 4-(2'-페닐-4'-파리딜피리미딘-6'-일)페닐보론산(11g, 32 밀리몰, 2.6 eq), 3,6-다이브로모-9-페닐카바졸(5g, 12 밀리몰) 및 테트라카시스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.55g, 0.48 밀리몰, 2% Pd)을 1,2-다이메톡시에탄(100 mL)에 혼탁시키고, 탄산나트륨 수용액(2M, 10.2g, 96 밀리몰, 3당량/50 mL)을 가하여 10 시간 환류하였다. 유기층을 분리하고, 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체(8.5g, 수율 83%)를 수득하였다. 수득된 고체는 90MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(B9)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C<sub>60</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>에 대한 산출치 = 857, 측정치 m/z = 857(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성 예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성 예 10(화합물(B11)의 합성)

화합물(B11)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

Ar 분위기 하에, 4-(이미다조피리딘-2'-일)페닐보론산(7.6g, 32 밀리몰, 2.6 당량), 3,6-다이브로모-9-페닐카바졸(5g, 12 밀리몰) 및 테트라카시스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.55g, 0.48 밀리몰, 2% Pd)을 1,2-다이메톡시에테인(100 mL)에 혼탁시키고, 탄산나트륨 수용액(2M, 10.2g, 96 밀리몰, 3 당량/50mL)를 가하여 10시간 가열 환류시켰다. 유기층을 분리하고, 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체(5.7g, 76%)를 수득하였다. 수득된 고체는 90 MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(B11)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>에 대한 산출치 = 627, 측정치 m/z = 627(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성 예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성 예 11(화합물(A72)의 합성)

화합물(A72)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

##### (1) 중간체(F)의 합성

합성 예 2의 (1)에서, 2-아세틸피리딘 대신에 아세토페논을 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 실시함으로써 중간체(F) 29.4g(수율 84%)을 수득하였다.

##### (2) 중간체(G)의 합성

중간체(F) 9.0g(31 밀리몰), 1-페닐피리듐 브로마이드 8.7g(31 밀리몰), 아세트산 암모늄 19.3g(250 밀리몰)을 아세트산 27 mL에 혼탁시키고, 12시간 동안 가열 환류하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 툴루엔 및 물을 가하여 이중 분리한 후, 유기층을 10% 수산화 나트륨 수용액, 포화 식염수로 순차적으로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 에탄올 27 mL를 가지고, 석출한 결정을 여과하고, 에탄올로 세정하여 중간체(G) 10.6g(수율 88%)을 수득하였다.

##### (3) 화합물(A72)의 합성

중간체(G) 3.5g(9 밀리몰), 카바졸 1.7g(10 밀리몰), 요오드화 구리 0.09g(0.5 밀리몰) 및 인산 칼륨 4.0g(19 밀리몰)을 1,4-다이옥시인 18 mL에 혼탁하고, 트랜스-1,2-사이클로헥세인다이아민 0.5 mL(4 밀리몰)를 가지고, 아르곤 분위기 하에서 18시간 동안 가열 환류하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 염화메틸렌 및 물을 가하여, 2층 분리한 후, 유기층을 5% 염산수용액, 물로 순차적으로 세정하여 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 아세트산 에틸 15 mL를 가지고, 석출한 결정을 여과하고, 아세트산 에틸로 세정하여 황백색 결정 3.5g(수율 83%)을 수득하였다. 수득된 결정



은 90MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A72)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C35H24N2에 대한 산출치 = 472, 측정치 m/z = 472(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성예 12(화합물(A73)의 합성)

화합물(A73)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

##### (1) 중간체(H)의 합성

합성예 2의 (2)에서, 중간체(B) 대신에 합성예 11에서 수득된 중간체(F)를 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 중간체(H) 7.8g(수율 61%)을 수득하였다.

##### (2) 화합물(A73)의 합성

합성예 11의 (3)에서, 중간체(G) 대신에 중간체(H)를 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 황백색 결정 3.3g(수율 76%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A73)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C34H23N3에 대한 산출치 = 473, 측정치 m/z = 473(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성예 13(화합물(A113)의 합성)

화합물(A113)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

합성예 11의 (3)에서, 중간체(G) 대신에 합성예 2에서 수득된 중간체(C)를 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 황백색 결정 1.5g(수율 50%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A113)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C33H22N4에 대한 산출치 = 474, 측정치 m/z = 474(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성예 14(화합물(A98)의 합성)

화합물(A98)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

##### (1) 중간체(J)의 합성

합성예 2의 (1)에서, 4-브로모벤즈알데하이드 대신에 3,5-다이브로모벤즈알데하이드를 이용하고, 2-아세틸피리딘 대신에 아세토페논을 사용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 중간체(J) 19.2g(수율 92%)을 수득하였다.

##### (2) 중간체(K)의 합성

합성예 2의 (2)에서, 중간체(B) 대신에 중간체(J)를 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 중간체(K) 5.5g(수율 45%)을 수득하였다.

##### (3) 화합물(A98)의 합성

중간체(K) 3.0g(6 밀리몰), 카바졸 2.3g(14 밀리몰), 요오드화 구리 0.12g(0.6 밀리몰) 및 인산칼륨 4.2g(20 밀리몰)을 1,4-다이옥세인 21 mL에 혼탁시키고, 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민 0.8 mL(6 밀리몰)를 가하고, 아르곤 분위기하에서 18시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 염화메틸렌 및 물을 가하여 2층 분리한 후, 물로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 증류 잔사를 1,4-다이옥세인 21 mL에 혼탁하고, 요오드화 구리 0.12g(0.6 밀리몰), 인산칼륨 2.9g(14 밀리몰) 및 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민 0.8 mL(6 밀리몰)를 가하고, 아르곤 분위기하에서 18시간 동안 가열 환류하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 염화메틸렌 및 물을 가하여 2층 분리한 후, 물로 세정하여 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 아세트산 에틸 30 mL를 가하고, 석출한 결정을 여과하고, 아세트산 에틸로 세정하여 황백색 결정



3.3g(수율 80%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90 MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A98)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C46H30N4에 대한 산출치 = 638, 측정치 m/z = 638(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성 예 15(화합물(A105)의 합성)

화합물(A105)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

##### (1) 중간체(M)의 합성

합성 예 11의 (2)에서, 중간체(F) 대신에 합성 예 14의 (1)에서 수득된 중간체(J)를 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 중간체(M) 10.0g(수율 88%)을 수득하였다.

##### (2) 화합물(A105)의 합성

합성 예 14의 (3)에서, 중간체(K) 대신에 중간체(M)를 이용한 것 이외에는 동일한 조작을 함으로써 황백색 결정 2.9g(수율 71%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A105)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C47H31N3에 대한 산출치 = 637, 측정치 m/z = 637(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 합성 예 16(화합물(A108)의 합성)

화합물(A108)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.

##### (1) 중간체(N)의 합성

1,3,5-트라이브로모벤젠 13.0g(41 밀리몰), 3,5-다이페닐피라졸 10.0g(45 밀리몰), 요오드화 구리 0.8g(4 밀리몰) 및 탄산칼륨 11.9g(86 밀리몰)을 1,4-다이옥세인 50 mL에 혼탁시키고, 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민 4.9 mL(41 밀리몰)를 가하고, 아르곤 분위기하에서 18시간 가열 환류하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 염화메틸렌 및 물을 가하여, 2층 분리한 후, 물로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체(N) 2.0g(수율 11%)를 수득하였다.

##### (2) 화합물(A108)의 합성

중간체(N) 2.0g(4 밀리몰), 카바졸 1.4g(8 밀리몰), 요오드화 구리 0.08g(0.4 밀리몰) 및 인산칼륨 2.9g(14 밀리몰)을 1,4-다이옥세인 15 mL에 혼탁시키고, 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민 0.5 mL(4 밀리몰)를 가하여, 아르곤 분위기하에서 18시간 동안 가열 환류하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 염화메틸렌 및 물을 가하여 2층 분리한 후, 물로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 증류 잔사를 1,4-다이옥세인 15 mL에 혼탁시키고, 요오드화 구리 0.08g(0.4 밀리몰), 인산칼륨 2.9g(14 밀리몰), 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민 0.5 mL(4 밀리몰)를 가하여, 아르곤 분위기하에서 14시간 가열 환류하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 염화메틸렌 및 물을 가하여, 2층 분리한 후, 물로 세정하여 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류한 후, 에탄올 5 mL 및 아세트산 에틸 15 mL를 가하고, 석출한 결정을 여과하고, 아세트산에틸 및 에탄올을 용량비 5:2로 세정하여 황백색 결정 2.4g(수율 87%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90MHz 1H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A108)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS, C45H30N4에 대한 산출치 = 626, 측정치 m/z = 626(M+, 100).

또한, 수득된 화합물에 대하여 합성예 1과 동일하게 하여 에너지 갭의 값을 구하고, 표 3에 나타내었다.

#### 실시예 1

25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판(지오매텍(GEOMATEC)사 제품)을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 라인이 부착된 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 폴더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 쪽의 면 위에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 60nm의 N,N'-비스(N,N'-다이



페닐-4-아미노페닐)-N,N-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐막(TPD232막)을 형성하였다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 작용한다. 다음으로 이 TPD232막 위에 막 두께 20nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(NPD막)을 형성하였다. 이 NPD막은 정공 수송층으로서 작용한다. 또한, 이 NPD막 위에 막 두께 40nm의 상기 화합물(A5)을 증착하여 막을 형성하였다. 이 때, 동시에 하기 화합물(D1)을, (A5):(D1)의 중량비 40:3로 증착하였다. 또한, 화합물(D1)은 청색을 발광시키기 때문에, 1중향의 에너지가 2.79 eV로 낮은 발광성 분자이다. 화합물(A5)과 (D1)과의 혼합막은 발광층으로서 작용한다. 이 막 위에 막 두께 20nm에서 하기 BA1q(Me는 메틸기)를 막을 형성하였다. BA1q막은 전자 주입층으로서 작용한다. 그 후, 환원성 도판트인 Li(Li원: 사에스 게터(SAES GATTERS)사 제품)와 Alq를 이원 증착시키고, 제 2 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li막(막 두께 10nm)을 형성하였다. 이 Alq:Li막 위에 금속 AI를 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

이 소자는 직류 전압 5.0V에서 발광 휙도 150 cd/m<sup>2</sup>, 발광 효율 6.3 cd/A의 고효율의 청색 발광이 수득되었다. 또한, 색도 좌표는 (0.14, 0.16)로 색 순도가 높았다.

#### 실시예 2 내지 8

실시예 1에서, 화합물(A5)의 대신에, 표 4에 기재된 화합물을 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휙도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 4에 나타내었다.

#### 비교예 1

실시예 1에서, 화합물(A5)의 대신에, 종래 공지된 화합물인 하기 화합물 BCz를 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휙도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 4에 나타내었다.

#### 비교예 2

실시예 1에서, 화합물(A5) 대신에 일본 특허공개 공보 제2001-288462호에 기재된 하기 화합물(C2)을 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휙도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 4에 나타내었다.

표 4에 나타낸 바와 같이, 비교예 1 및 2의 종래 공지된 화합물 BCz 및 (C2)에 대하여, 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 저전압 구동이면서 고효율의 청색 발광이 수득된다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

#### 실시예 9

25mm×75mm×0.7mm 두께의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판(지오메텍사 제품)을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극이 부착된 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 풀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 쪽의 면 위에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 10nm의 하기 구리 프탈로사이아닌막(CuPc막)을 형성하였다. 이 CuPc막은 정공 주입층으로서 작용한다. CuPc막 위에 막 두께 30nm의 1,1'-비스[4-N,N-다이(파라톨릴)아미노페닐]사이클로헥세인막(TPAC막)을 형성하였다. 이 TPAC막은 정공 수송층으로서 작용한다. 또한, 이 TPAC막 위에 막 두께 30nm의 상기 화합물(A72)을 증착하여 발광층을 형성하였다. 이 때, 동시에 인광성의 Ir 금속 치체로서 Ir 비스[(4,6-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C2']피콜리네이트(하기 Flrpic)를 첨가하였다. 발광층 내에 있어서의 Flrpic의 농도는 7 중량%로 하였다. 이 막은 발광층으로서 작용한다. 이 막 위에 막 두께 30nm의 Alq막을 형성하였다. 이 Alq막은 전자 주입층으로서 작용한다. 그 후, 할로겐화 알칼리 금속인 LiF를 0.2nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착하였다. 이 Al:LiF는 음극으로서 작용한다. 이렇게 해서 유기 EL 발광 소자를 제조하였다.

이 소자에 대하여 통전 시험을 실시한 결과, 전압 6.6V, 전류 밀도 0.59 mA/cm<sup>2</sup>에서, 8 gcd/m<sup>2</sup>의 청녹색 발광이 얻어졌고, 색도 좌표는 (018, 0.39), 발광 효율은 14.98 cd/A였다.

#### 실시예 10 내지 12



실시예 9에서, 화합물(A72) 대신에, 표 5에 기재된 화합물을 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 마찬가지로 직류 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 5에 나타내었다.

#### 비교예 3

실시예 9에서, 화합물(A72) 대신에, 종래 공지된 상기 화합물 BCz를 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였고, 마찬가지로 직류 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 5에 나타내었다.

#### 비교예 4

비교예 3에서, 정공 수송층의 화합물 TPAC 대신에 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(하기  $\alpha$ -NPD)을 이용하고, 전자 수송층의 화합물 Alq 대신에 상기 BALq를 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 마찬가지로 직류 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 5에 나타내었다.

표 5에 나타낸 바와 같이, 비교예 3 및 4의 종래 공지된 화합물 BCz에 대하여, 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 저전압 구동이면서 고효율의 청색 발광이 수득된다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

#### 산업상 이용가능성

이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 전기 발광 소자용 재료를 이용하면, 발광 효율 및 색 순도가 높고, 청색계 광을 방출하는 유기 전기 발광 소자가 수득된다. 이 때문에, 본 발명의 유기 전기 발광 소자는 각종 전자기기의 광원 등으로서 매우 유용하다.

#### ◎ 청구의 범위

##### ◎ 청구항 [1]

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 전기 발광 소자용 재료.

###### 화학식 1

###### 화학식 2

상기 식들에서,

Cz는 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이고,

A는 하기 화학식 A로 표시되는 기이고,

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이다.

###### 화학식 A

[상기 화학식 A에서,

M 및 M'은 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 해테로 방향족환으로 동일하거나 상이할 수 있고,

L은 단일 결합, 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 해테로 방향족환이고,

p는 0 내지 2, q는 1 내지 2, r은 0 내지 2의 정수이되, 단 p+r은 1 이상이다.]

##### ◎ 청구항 [2]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서 n=1이고, 상기 화학식 A에서 p=1, r=0이고,

화학식 1에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이고, 화학식 A에서 M이 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 4 또는 5의 질소 함유 해테로 6원환 또는 7원환, 치환되



거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 4의 질소 함유 헤테로 5원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 8 내지 11의 질소 함유 헤테로환, 또는 치환되거나 비치환된 이미다조피리디닐 고리이고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로 방향족환인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [3]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서  $n = 2$ 이고, 상기 화학식 A에서  $p = 1, r = 0$ 이고,

화학식 1에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이고, 화학식 A에서 M이 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 4 또는 5의 질소 함유 헤�테로 6원환 또는 7원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 4의 질소 함유 헤�테로 5원환, 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 8 내지 11의 질소 함유 헤�테로환, 치환되거나 비치환된 이미다조피리디닐환이고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤�테로 방향족환인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [4]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서  $n = 1$ 이고, 상기 화학식 A에서  $p = 2, r = 0$ 이며,

화학식 1에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이고, 화학식 A에서 M이 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 헤테로 방향족환이고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤�테로 방향족환인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [5]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 2에서  $m = 20$ 이고, 상기 화학식 A에서  $p = q = 1$ 이고,

화학식 2에서 Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기이고, 화학식 A에서 M 및 M'가 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 고리를 형성하는 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 헤테로 방향족환으로 동일하거나 상이할 수 있고, L이 치환되거나 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 아릴렌기, 치환되거나 비치환된 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬렌기, 또는 치환되거나 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤�테로 방향족환인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [6]

제 1 항에 있어서,

Cz가 치환되거나 비치환된 아릴카바졸릴기인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [7]

제 6 항에 있어서,

Cz가 치환되거나 비치환된 폐닐카바졸릴기인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [8]

제 6 항에 있어서,

아릴카바졸릴기의 아릴 부위가 카바졸릴기로 치환되어 있는 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [9]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물의 3중항 에너지 갭이 2.5 내지 3.3 eV 인 유기 전기 발광 소자용 재료.

#### ◎ 청구항 [10]

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물의 1중항 에너지 갭이 2.8 내지 3.8 eV인 유기 전기 발광 소자용 재료.

**◎ 청구항 [11]**

음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 혼지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 1층 이상이 제 1 항에 따른 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [12]**

음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 혼지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 발광층이 제 1 항에 따른 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [13]**

음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 혼지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 전자 수송층이 제 1 항에 따른 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [14]**

음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 혼지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 정공 수송층이 제 1 항에 따른 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [15]**

제 11 항에 있어서,  
상기 유기 전기 발광 소자용 재료가 유기 호스트 재료인 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [16]**

제 11 항에 있어서,  
한쪽 이상의 전극과 상기 유기 박막층과의 사이에 무기 화합물층을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [17]**

제 11 항에 있어서,  
3중항 여기 또는 그 이상의 다중항 여기에 의해 발광하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 청구항 [18]**

제 11 항에 있어서,  
청색계 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

**◎ 요약서****요약**

본 발명은 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기에, 질소 함유 헤테로환기가 결합한 화합물로 이루어진 유기 전기 발광 소자용 재료, 및, 음극과 양극 사이에 한 층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 혼지되어 있는 유기 전기 발광소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 1층 이상이 상기 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자이며, 색 순도가 높고, 청색계 광을 방출하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있는 유기 전기 발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공한다.